

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

No. 1

(11)Publication number : 11-302802

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

G22C 38/00
 C21D 1/18
 C21D 6/00
 C21D 9/08
 G22C 38/38
 // G23F 15/00

(21)Application number : 10-368608

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 25.12.1998

(72)Inventor : HIDAKA YASUYOSHI
 ANRAKU TOSHIRO
 AMAYA TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 10 40178 Priority date : 23.02.1998 Priority country : JP

(54) MARTENSITIC STAINLESS STEEL PRODUCT WITH OXIDE SCALE LAYER, AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a martensitic stainless steel product having a scale layer which is practically free from peeling off and falling off in the course of manufacture or transportation after shipment from a factory and exhibits excellent corrosion resistance even in the case where the product is a steel pipe and this steel pipe is used, e.g. for oil well pipe and line pipe, and its manufacture.

SOLUTION: In the stainless steel product, a base material is composed of martensitic stainless steel containing $\leq 0.5\%$ C, $\leq 1\%$ Si, $\leq 2\%$ Mn, and 9-16% Cr, and further, a scale layer, which consists of two layers of inner-layer scale composed essentially of FeCr₂O₄ and Fe₃O₄ or FeCr₂O₄ and FeO and outer-layer scale composed essentially of Fe₃O₄ or FeO and Fe₃O₄ and having an Fe₂O₃ layer at its outermost surface, is formed on the surface of the base material. This stainless steel product is manufactured by performing hot finish rolling, applying reheating and hardening treatment to the resultant steel stock, removing at least its outer-layer scale, and then applying tempering treatment to the steel stock or by subjecting the steel stock after finish rolling directly to the same tempering treatment as above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2996245

[Date of registration] 29.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302802

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 2 2 C 38/00	3 0 2	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z
C 2 1 D 1/18		C 2 1 D 1/18 P
6/00	1 0 2	6/00 1 0 2 J
9/08		9/08 E
C 2 2 C 38/38		C 2 2 C 38/38

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-368608	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成10年(1998)12月25日	(72) 発明者	日高 康善 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-40178	(72) 発明者	安楽 敏朗 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
(32) 優先日	平10(1998)2月23日	(72) 発明者	天谷 尚 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住 友金属工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 森 道雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】製造中および工場出荷後の輸送中に剥離して脱落することがほとんどなく、しかも製品が鋼管で、この鋼管が例えば油井管やラインパイプとして使用された場合にも優れた耐食性を発揮するスケール層付きのマルテンサイト系ステンレス鋼材とその製造方法を提供する。

【解決手段】母材が、C:0.5%以下、Si:1%以下、Mn:2%以下およびCr:9~16%を含むマルテンサイト系ステンレス鋼で、その表面に、主成分が FeCr_2O_4 と Fe_3O_4 または FeCr_2O_4 と FeO の内層スケールと、主成分が Fe_3O_4 または FeO と Fe_3O_4 で最表面に Fe_3O_4 層を有する外層スケールの2層からなるスケール層を有する鋼材。この鋼材は、熱間仕上げ圧延後、再加熱焼入れ処理を施し、少なくとも外層スケールを除去した後、焼戻し処理を施すか、または仕上げ圧延後の鋼材に直接上記と同じ焼戻し処理を施して製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重量%で、C：0.5%以下、Si：1%以下、Mn：2%以下およびCr：9～16%を含むマルテンサイト系ステンレス鋼の母材と、その表面に形成された酸化スケール層とからなり、酸化スケール層が、 FeCr_2O_3 と Fe_2O_3 を主成分とする内側のスケール層と、 Fe_2O_3 を主成分とし、最表面に Fe_2O_3 層を備える外側のスケール層、または FeCr_2O_3 と FeO を主成分とする内側のスケール層と、 FeO と Fe_2O_3 を主成分とし、最表面に Fe_2O_3 層を備える外側のスケール層の2層で構成され、その全厚が $50\mu\text{m}$ 以下、かつ外側のスケール層の厚さが $15\mu\text{m}$ 以下である酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材。

【請求項2】酸化スケール層の全厚が $30\mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材。

【請求項3】外側のスケール層を構成する最表面の Fe_2O_3 層の厚さが $5\mu\text{m}$ 以下である請求項1または請求項2に記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材。

【請求項4】母材のマルテンサイト系ステンレス鋼のMn含有量が1.5%以下である請求項1～3のいずれかに記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材であって、その内面と外面のいずれか一方または両方に酸化スケール層を有する酸化スケール層付き継目無鋼管。

【請求項6】請求項1～4のいずれかに記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材であって、その内面と外面のいずれか一方または両方に酸化スケール層を有する酸化スケール層付き溶接鋼管。

【請求項7】酸化スケール層の表面に、防錆油の皮膜を有する請求項5または請求項6に記載の酸化スケール層付き鋼管。

【請求項8】重量%で、C：0.5%以下、Si：1%以下、Mn：2%以下およびCr：9～16%を含むマルテンサイト系ステンレス鋼からなる母材を再加熱焼入れ処理し、次いでデスケール処理により表面に形成されている2層からなる酸化スケール層のうちの少なくとも外側のスケール層を除去した後、 $600\sim 750^\circ\text{C}$ の温度範囲に $20\sim 100$ 分間加熱保持する条件で焼戻し処理する酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項9】重量%で、C：0.5%以下、Si：1%以下、Mn：2%以下およびCr：9～16%を含むマルテンサイト系ステンレス鋼を熱間加工により製品の形状に仕上げ、再加熱焼入れ処理を施すことなく、 $600\sim 750^\circ\text{C}$ の温度範囲に $20\sim 100$ 分間加熱保持する条件で焼戻し処理する酸化スケール層付きマルテンサイ

ト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項10】熱間加工の仕上げを、 900°C 以上で終了する請求項9に記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項11】焼戻し処理した後、機械的デスケリング手段により外側のスケール層の最表面に存在する Fe_2O_3 層を除去し、その層厚を $5\mu\text{m}$ 以下にする請求項8～10のいずれかに記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項12】母材のマルテンサイト系ステンレス鋼のMn含有量が1.5%以下である請求項8～11のいずれかに記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項13】母材が、熱間圧延製管法、熱間押出製管法、熱間押抜製管法または溶接製管法のうちのいずれかによって製造された継目無鋼管または溶接鋼管である請求項8、11および12のいずれかに記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【請求項14】熱間加工が熱間圧延製管法であり、かつ母材がこの熱間圧延製管法によって製造される継目無鋼管である請求項9～12のいずれかに記載の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、油井やガス井（以下、単に「油井」と総称する）およびそのパイプラインまたは化学プラントの構成部材として好適な、9～16重量%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼材（例えば、鋼管や鍛造品および棒鋼や鋼板など）に関し、より詳しくは表面性状と耐食性に優れた酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】油井環境で用いられる鋼材には、油井管およびラインパイプと称される継目無鋼管や溶接鋼管がある。このうち、継目無鋼管は、通常、次の熱間圧延製管法によって製造される。

【0003】素材のピレットを $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 程度に加熱した後、傾斜ロール式の穿孔圧延機（マンネスマン・ピアサー）を用いて穿孔圧延して中空素管を製造し、その中空素管を延伸圧延する。この延伸圧延に用いる延伸圧延機としては、種々の圧延機があり、なかでも寸法精度および生産性に優れているマンドレルミル（マンネスマン・マンドレルミル方式）が広く利用されている。

【0004】上記のマンドレルミルでは、表面に熱間圧延用の潤滑剤を塗布したマンドレルバーを中空素管内に挿入した状態で延伸圧延する。延伸圧延時の中空素管の温度は、一般に、ミルの入側で $1050\sim 1200^\circ\text{C}$ 程度、ミルの出側で $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 程度とされる。

【0005】マンドレルミルで圧延された管は、一般に、仕上げ圧延用素管と呼ばれる。この仕上げ圧延用素管は、必要に応じて再加熱炉によって850～1100℃程度に再加熱された後、ストレッチデューサーやサイザーなどの仕上げ圧延機により、仕上げ温度800～1000℃程度で所定の製品サイズに仕上げられる。

【0006】なお、継目無鋼管は、ユジーン・セジュール法に代表される熱間押出製管法やエルハルト・ブッシュベンチ法に代表される熱間押出製管法で製造される場合もある。その際、熱間押出製管法による押出製管後の継目無鋼管は、潤滑剤（通常、ガラス系潤滑剤）を除去した後、下工程に供される。また、熱間押出製管法による押出後の継目無鋼管は、偏肉矯正のための内面と外面の少なくとも一方を切削加工した後、下工程に供される。

【0007】一方、溶接鋼管は、帯鋼や厚板を素材とし、ERW（電縫溶接）製管法、TIG溶接製管法、レーザー溶接製管法、UO-SAW（UOプレス成形→サブマージ・アーク溶接）製管法などによって所定の製品サイズに仕上げられた後、下工程に供される。

【0008】上記のようにして、所定の製品サイズに仕上げられた継目無鋼管および溶接鋼管は、下工程の精整工程に送られ、通常、所定の強度を得るための熱処理が施される。すなわち、9～16重量%のCrを含有するマルテンサイト系ステンレス鋼からなる鋼管（以下、単に「マルテンサイト系ステンレス鋼管」という）の場合には、900℃以上に再加熱して焼入れし、次いで600～750℃で焼戻す熱処理が施される。

【0009】その後、熱処理が施されたマルテンサイト系ステンレス鋼管は、通常、酸洗やショットブラストなどによるデスケール工程、ロータリーストレートナーなどの曲がり矯正圧延機による矯正圧延工程、目視や超音波探傷法などによる非破壊の検査工程を経た後、そのままの状態または内外表面に防錆油が塗布されて出荷される。

【0010】ここで、熱処理後のマルテンサイト系ステンレス鋼管に、酸洗やショットブラストなどによるデスケール処理が施されるのは、それ以前の工程で1300～600℃の加熱を受け、その内外表面に不可逆的に形成された酸化スケール（以下、単に「スケール」という）を除去する必要があるためである。

【0011】すなわち、内外表面に形成されたスケールが、矯正圧延工程中や検査工程中（一時保管中を含む）または出荷後の輸送中に部分的に剥離すると、鋼管表面が凹凸状になって製品の見栄えが悪くなるほか、非破壊検査時の検査精度低下するだけでなく、著しい場合には非破壊検査それ自体が不可能になる場合がある。また、防錆油を塗布する場合には、不均一塗布の原因になる。

【0012】さらに、出荷後の輸送中におけるスケール剥離は、その剥離部分に錆が発生するだけでなく、製品

が油井管やラインパイプとして使用された場合には、スケールの剥離部分に孔食が発生する原因となる。

【0013】しかし、酸洗やショットブラストによる脱スケール処理には、多大な工数と費用がかかり、生産性低下と製品の製造コスト上昇、さらには酸洗液やショット粒の多量使用による環境悪化の原因になっている。このため、近年、デスケール処理の簡略化にとどまらず、デスケール処理自体を省略したスケール付き出荷が検討されるようになってきた。

10 【0014】ところが、現状の方法で製造される熱処理終了時点のマルテンサイト系ステンレス鋼管の表面には、内側のスケール層と外側のスケール層の2層で構成されたスケール層で、その全厚が外表面で70μm程度、内面で50μm程度と厚く、密着性に劣るスケール層が生成し、デスケール処理を省略することができないという問題があった。

20 【0015】ここで、内側のスケール層は、約35体積%程度が $FeCr_2O_4$ で、残りのほとんどが Fe_3O_4 または FeO を主成分とする酸化物層である。また、外側のスケール層は、内側のスケール層の主成分が $FeCr_2O_4$ と Fe_3O_4 の場合、約80体積%程度が Fe_3O_4 、 $FeCr_2O_4$ と FeO の場合、約60体積%程度が FeO 、約25%程度が Fe_3O_4 で、残りのほとんどが Fe_3O_4 であって、最表面が Fe_3O_4 層の酸化物層である。

【0016】なお、スケール中には、上記の酸化物の他に、例えば、 Fe_2SiO_4 や $FeO \cdot Mn_2O_3$ 系のスピネル型酸化物などが微量含まれ場合もある。

30 【0017】また、スケール付きの製品は、油井管やラインパイプとして使用された場合、その油井環境中での耐食性の検討が今まででなされておらず、長期間使用での腐食メカニズムと耐食性（耐炭酸ガス腐食性および硫化水素を含む場合の耐局部腐食性と耐硫化物応力割れ性）が不明なために、デスケール処理を省略することができないという問題もあった。

【0018】なお、上記のように、内面のスケール厚さが外面のそれよりも薄くなるのは、外面に接する雰囲気ガス（空気）に比べて内面に接する雰囲気ガス（空気）の置換が緩慢なためである。

40 【0019】ところで、ステンレス鋼のスケール制御方法としては、板材の焼入れ処理前に表面のスケールを除去する方法がある（特開昭57-19329号公報参照）。しかし、この方法は、処理時間の長い酸洗、または連続ライン外での研削によってデスケールを行う方法であるので、連続的に配置された工程内にデスケール処理を組み込むことが困難である。したがって、短時間のうちに素材を、各工程を通過させて製造する継目無鋼管の製造方法への適用は事実上不可能である。

【0020】

50 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、表面の酸化スケール層が製造中の精整工程や出荷後の輸送中

に部分的に剥離して脱落し、そこから錆が発生することがないだけでなく、製品が油井管やラインパイプとして使用された場合にも優れた耐食性を示す酸化スケール層付きのマルテンサイト系ステンレス鋼材とその製造方法を提供することにある。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記(1)の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材および下記(2)の酸化スケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材の製造方法にある。

【0022】なお、以下の説明では、「酸化スケール」を単に「スケール」、「内側のスケール層」を単に「内層スケール」、「外側のスケール層」を単に「外層スケール」と記す。

【0023】(1)本発明の鋼材は、重量%で、C:0.5%以下、Si:1%以下、Mn:2%以下およびCr:9~16%を含むマルテンサイト系ステンレス鋼の母材と、その表面に形成されたスケール層とからなり、スケール層が、 FeCr_2O_4 と Fe_3O_4 を主成分とする内層スケールと、 Fe_3O_4 を主成分とし、最表面に Fe_3O_4 層を備える外層スケール、または FeCr_2O_4 と FeO を主成分とする内層スケールと、 FeO と Fe_3O_4 を主成分とし、最表面に Fe_3O_4 層を備える外層スケールの2層で構成され、その全厚が50 μm 以下で、かつ外層スケールの厚さが15 μm 以下である。

【0024】上記(1)の鋼材のスケール層の全厚は、30 μm 以下が望ましい。また、外層スケールを構成する最表面の Fe_3O_4 層の厚さは5 μm 以下であることが望ましく、ゼロでもよい。

【0025】母材のマルテンサイト系ステンレス鋼のMn含有量は、1.5%以下であることが望ましい。

【0026】上記のスケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材は、内面と外面のいずれか一方または両方にスケール層を有する継目無鋼管または溶接鋼管であってもよい。さらに、これらの鋼管は、スケール層の表面に、防錆油の皮膜を有するのが望ましい。

【0027】(2)上記のスケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材は、次の方法によって製造するのがよい。

【0028】重量%で、C:0.5%以下、Si:1%以下、Mn:2%以下およびCr:9~16%を含むマルテンサイト系ステンレス鋼からなる母材を再加熱焼入れし、次いでデスケール処理により表面に形成されている2層の構成からなるスケール層のうちの少なくとも外層スケールを除去した後、600~750℃の温度範囲に20~100分間加熱保持する条件で焼戻す。

【0029】また、重量%で、C:0.5%以下、Si:1%以下、Mn:2%以下およびCr:9~16%を含むマルテンサイト系ステンレス鋼を熱間加工により製品の形状に仕上げ、再加熱焼入れすることなく、60

0~750℃の温度範囲に20~100分間加熱保持する条件で焼戻す方法で製造することもできる。この後者の方法の場合、熱間加工の仕上げを、900℃以上で終了するのがよい。

【0030】上記のいずれの方法においても、焼戻し後、機械的デスケリング手段により外層スケールの表面に存在する Fe_3O_4 層を除去し、その層厚をゼロまたは5 μm 以下にするのがよい。

【0031】さらに、上記のいずれの方法においても、母材のマルテンサイト系ステンレス鋼のMn含有量は、1.5%以下であることが望ましい。

【0032】これらの製造方法のうち、前者の方法は、母材が熱間圧延製管法、熱間押出製管法、熱間押抜製管法または溶接製管法のうちのいずれかにより製造される継目無鋼管または溶接鋼管の製造に好適である。また、後者の方法は、母材が熱間圧延製管法により製造される継目無鋼管の製造に好適である。

【0033】本発明者らは、上記の課題を解決するために、熱間圧延製管法により継目無鋼管を製造する場合を対象に、その製造工程中におけるマルテンサイト系ステンレス鋼管表面の酸化挙動、スケール厚さと密着性、耐発錆性および油井環境中での耐食性の関係および製造条件とスケール厚さとの関係について研究し、その結果得られた次の知見を基に上記の発明を完成させた。

【0034】現状の方法で製造されるCr含有量が9~16重量%のマルテンサイト系ステンレス鋼管の内外表面には、前述のように、2層からなるスケール層が形成されており、スケール層の全厚は外表面で70 μm 程度、内表面で50 μm 程度と厚い。これらのスケール層は、主に焼入れのための焼入れ炉による再加熱時に生成する。なお、外層スケールの厚さは全厚の1/2以上とかなり厚い。

【0035】この厚い2層からなるスケール層のうち、内層スケールは緻密で密着性に優れている。しかし、外層スケールは極めてポーラスで、しかも微細な割れ(マイクロクラック)が多く、密着性に劣る。通常、スケール層の脱落は、主としてこの外層スケールの部分的な剥離脱落である。

【0036】しかし、その全厚が50 μm 以下、望ましくは30 μm 以下で、かつ外層スケールの厚さが15 μm 以下の場合には、外層スケールがポーラスではあるが、微細な割れ(マイクロクラック)が著しく減少する。その結果、スケール層はほとんど剥離脱落を起こさなくなることに加えて、耐発錆性が向上する。したがって、製造終了時点から使用開始までの期間が約3ヶ月以下程度と短い場合には、防錆油を塗布しない場合でも、錆の発生を防止することが可能である。

【0037】全厚が50 μm 以下、かつ外層スケール厚さが15 μm 以下のスケール層は、母材を再加熱焼入れした後、その表面に形成された2層からなるスケール層

のうちの少なくとも外層スケールを除去し、次いで600～750℃の温度範囲に20～100分間加熱保持する焼戻しを施すことにより、形成させることが可能である。

【0038】また、全厚が30μm以下、かつ外層スケール厚さが15μm以下のスケール層は、熱間仕上げ圧延後、焼入れのための再加熱を行うことなく放冷焼入れし、次いで600～750℃の温度範囲に20～100分間加熱保持する焼戻しすることにより、形成させることが可能である。

【0039】さらに、その表面に、全厚が50μm以下、望ましくは30μm以下で、かつ外層スケール厚さが15μm以下のスケール層が備えるマルテンサイト系ステンレス鋼管は、油井管やラインパイプとして使用可能である。この場合、スケール層が腐食しても、腐食生成物は炭酸ガス環境下では無害であり、母材の腐食速度も遅く、耐炭酸ガス腐食性に何らの悪影響も及ぼさない。

【0040】ところが、硫化水素を含む炭酸ガス環境下では、局部腐食が発生しやすく、耐食性（耐局部腐食性と耐硫化物応力割れ性）が十分でない。そこで、その原因の究明に努めた結果、以下のことが判明した。

【0041】上記の局部腐食は、スケール層の最表面にFe₂O₃層が存在する場合に限って発生し、そのビット底には応力集中による割れ、すなわち硫化物応力割れ（Sulfide Stress Cracking: SSC）が発生しており、その部分のスケール層には母材の鋼表面に達するマイクロクラックが確認された。

【0042】これは、母材の表面とスケール層との間で、スケール層の表面がカソード、母材の表面がアノードとなるマクロセルが形成され、母材の表面で金属の溶出反応が起こることに起因している。また、マクロセルは、スケール層の最表面にFe₂O₃層が存在する場合にのみ形成されることが判明した。

【0043】そこで、マクロセルの形成に及ぼすFe₂O₃の影響を詳細に調査した結果、硫化水素を含む炭酸ガス環境下ではアノードサイトで生じる金属の溶出反応の対反応であるスケール表面におけるカソード反応が、Fe₂O₃の還元反応であることが判明した。

【0044】さらに、スケール層の最表面に存在するFe₂O₃層の厚さの影響を調査した結果、局部腐食の度合いが変化し、Fe₂O₃層が厚ければ厚いほど局部腐食が顕著であった。これは、アノード反応である金属の溶出反応では、その反応量に対応したカソードでの還元反応が必要で、カソードサイトにおけるFe₂O₃量が多ければそれだけアノード反応（金属の溶出反応）も進むためである。

【0045】一般的には、硫化水素を含む炭酸ガス環境下では、母材の表面で一部にアノードサイトが形成されると、それに対応するカソード反応は水素イオンの還元

による水素発生反応であることが知られている。

【0046】しかし、上記のように、母材の表面にスケール層が存在する場合のカソード反応は、スケール層の最表面に存在するFe₂O₃のFe₂O₃への還元反応である。

【0047】さらに、マクロセル形成後の腐食電流は、時間とともに次第に減少するが、その挙動がスケール層の最表面に存在するFe₂O₃層の厚さと相関があり、Fe₂O₃の全量が還元されてFe₂O₃になるとカソード反応が進行しなくなって金属の溶出も停止し、腐食電流は検出されなくなる。

【0048】このように、スケール層中の母材の表面に達するマイクロクラック発生部分で局部腐食が発生した場合、クラックが十分に成長しない段階で停止するか否かは、スケール層の最表面に存在するFe₂O₃層の厚さに支配される。このFe₂O₃層の厚さが5μm以下であれば実用上問題のないレベルにまで局部腐食の発生が抑制され、しかもそのビット底での応力集中によるSSCも抑制されることを知見した。

【0049】

【発明の実施の形態】次に、本発明を上記のように限定した理由について説明する。なお、合金元素の含有率の「％」は、「重量％」を表示するものとする。

【0050】《母材鋼の化学組成》本発明は、マルテンサイト系ステンレス鋼材の提供が目的であるが、その母材鋼は、少なくとも、下記の量のC、Si、MnおよびCrを含むマルテンサイト系ステンレス鋼とする。その理由は、次のとおりである。

【0051】C：Cは、その含有量が0.5％を超えると、焼き割れが生じることがある。したがって、C含有量は0.5％以下とした。なお、Cは、強度の安定化のためにはできるだけ少ない方がよく、好ましくは0.35％以下、より好ましくは0.25％以下とするのがよい。

Si：Siは、溶鋼の脱酸を目的に添加する。そのためには0.1％以上含有させるのがよい。ただし、Alなどにより充分脱酸される場合には、無添加でもよい。一方、その含有量が1％を超えると、δフェライトが析出して熱間加工性が低下するほか、機械的性質に悪影響を及ぼすようになる。したがって、Si含有量は1％以下とした。

【0052】なお、Siは、スケールの生成を抑制するとともに、その密着性を高める作用があり、その効果は0.35％以上で顕著になる。このため、スケール層の全厚をより薄くしたり、密着性を高めたい場合には、0.35％以上を含有させるのがよい。

【0053】Mn：Mnは、鋼中に不可避的に含まれるSをMnSとして固定し、鋼の熱間加工性を向上させるのに有効であり、その効果は0.1％以上で顕著になる。しかし、その含有量が2％を超えると韌性が著しく

低下するだけでなく、鋼の表面が酸化された場合に $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 系のスピネル型酸化物が形成される。この $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 系のスピネル型酸化物は、内層スケールを脆化させ、スケールが剥離脱落しやすくなる。したがって、Mn含有量は2%以下とした。

【0054】なお、 $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 系のスピネル型酸化物が形成されるのを確実に阻止し、剥離脱落しにくい内層スケールを形成させるためには、Mn含有量を1.5%以下、より好ましくは1%以下とするのがよい。

【0055】Cr:Crは、本発明で対象とするのマルテンサイト系ステンレス鋼を特徴付ける最も主要な元素であるが、その含有量が9%未満では要求される耐食性、具体的には耐炭酸ガス腐食性および耐硫化物応力割れ性が確保できない。逆に、16%を超えると δ フェライト相の生成を招いて耐食性が低下するばかりでなく、熱間加工性も劣化するために生産性が低下する。また、熱処理（焼入れ焼戻し）による母材の機械的性質の制御が困難になるほか、材料コストも高くなり経済性も悪い。このため、Cr含有量は9~16%とした。

【0056】本発明の母材鋼は、上記の化学組成を有するマルテンサイト系ステンレス鋼であれば十分であるが、上記の4成分以外に、下記の成分のうちのいずれか1種または2種以上を含むものであってもよい。

【0057】Ni:Niは、機械的性質を向上させるのに有効な元素である。このため、その効果を得たい場合には添加することができる。しかし、その含有量が0.01%未満では上記の効果が得られない。逆に、その含有量が7%を超えると、残留オーステナイト量が增大するだけでなく、組織全体がオーステナイト組織になり、本発明で必要なマルテンサイト組織が得られなくなる。したがって、添加する場合のNi含有量は、0.01~7%とするのがよい。

【0058】Mo:Moは、耐食性を向上させるのに有効な元素である。このため、その効果を得たい場合には添加することができる。しかし、その含有量が0.5%未満では上記の効果が得られない。逆に、その含有量が7%を超えると、 δ フェライトが多量に析出して熱間加工性が劣化する。したがって、添加する場合のMo含有量は、0.5~7%とするのがよい。

【0059】Ti:Tiは、強度と溶接部の組織を安定化させるのに有効な元素である。このため、その効果を得たい場合には添加することができる。しかし、その含有量が0.005%未満では上記の効果が得られない。逆に、その含有量が0.2%を超えると、TiNiなどの金属間化合物が多量に析出し、熱間加工性が劣化する。したがって、添加する場合のTi含有量は、0.005~0.2%とするのがよい。

【0060】Zr:Zrは、上記のTiと同様に、強度と溶接部の組織を安定化させるのに有効な元素である。

このため、その効果を得たい場合には添加することができる。しかし、その含有量が0.01%未満では上記の効果が得られない。逆に、その含有量が0.3を超えると、機械的性質が劣化する。したがって、添加する場合のZr含有量は、0.01~0.2%とするのがよい。

【0061】Nb:Nbは、組織を微細化するのに有効な元素である。このため、その効果を得たい場合には添加することができる。しかし、その含有量が0.005%未満では上記の効果が得られない。逆に、その含有量が0.1%を超えると、機械的性質が劣化する。したがって、添加する場合のNb含有量は、0.005~0.1%とするのがよい。

【0062】Al:Alは、溶鋼の脱酸と金属組織の微細化に有効な元素である。このため、その効果を得たい場合には添加することができる。しかし、その含有量が0.001%未満では上記の効果が得られない。逆に、その含有量が0.1%を超えると、非金属介在物が増加し、耐食性が劣化する。したがって、添加する場合のAl含有量は、0.001~0.1%とするのがよい。なお、本発明にいうAlとは、sol. Al（酸可溶Al）のことである。

【0063】《スケール層の構造とその厚さ》本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼材は、その表面（鋼材が鋼管の場合は内面と外面のすくなくとも一方）に、スケール層が形成されている状態のものである。そのスケール層は2層であり、前述のように、内層スケールは、約35体積%程度が FeCr_2O_4 で、残りのほとんどが Fe_2O_3 、または FeO を主成分とする酸化物層を意味する。また、外層スケールは、内層スケールの主成分が FeCr_2O_4 と Fe_2O_3 の場合、約80体積%程度が Fe_2O_3 、 FeCr_2O_4 と FeO の場合、約60体積%程度が FeO 、約25%程度が Fe_2O_3 で、残りのほとんどが Fe_2O_3 であって、最表面が Fe_2O_3 層の酸化物層を意味する。

【0064】そして、その全厚が50 μm 以下、好ましくは30 μm 以下、かつ外層スケール厚さが15 μm 以下でなければならない。

【0065】これは、全厚が50 μm 以下、好ましくは30 μm 以下でも、外層スケールの厚さが15 μm 超になると、外層スケールに微細な割れ（マイクロクラック）が発生しやすく、耐食性が低下するだけでなく、密着性が著しく低下し、外層スケールが部分的に剥離脱落するようになるためである。

【0066】ここで、硫化水素を含む炭酸ガス環境下におけるSSCの発生を防ぐためには、外層スケールの最表面に存在する Fe_2O_3 層の厚さを5 μm 以下にするのが好ましい。その理由は、前述したように、スケール層が付着したままの材料の局部腐食のカソード反応が、外層スケールの最表面に存在する Fe_2O_3 層の Fe_2O_3 への還元反応であるからである。すなわち、スケール層と

母材の間でマクロセルが形成された後の腐食電流は、時間とともに次第に減少するが、その挙動が外層スケールの最表面に存在する Fe_2O_3 層の厚さと相関があり、 Fe_2O_3 の全量が Fe_2O_3 に還元されるまでカソード反応、すなわち金属の溶出反応が進むからである。ただし、 Fe_2O_3 層の厚さが $5\mu\text{m}$ 以下であれば実用上問題のないレベルで腐食反応が停止する。なお、 Fe_2O_3 層の厚さの下限は、上記の理由から特に規定する必要はないが、ゼロであることが最も望ましい。

【0067】なお、前述したように、スケール層中には、上記の酸化物の他に、例えば、 Fe_2SiO_4 や $\text{FeO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 系のスピネル型酸化物などが微量含まれるが、鋼の化学組成が上記の範囲内の場合には何ら差し支えない。

【0068】《製造方法》以下、本発明のスケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材の製造方法について、鋼材が継目無鋼管で、この継目無鋼管を熱間圧延製管法を用いて製造する場合を例にとって説明する。

【0069】まず、熱間圧延製管法は、製品の継目無鋼管に要求される寸法精度が大幅な機械切削加工を必要としない程度であればどのような方式でもよい。穿孔圧延に傾斜ロール式の穿孔圧延機（マンネスマン・ピアサー）を用いる前述のマンネスマン・マンドレルミル方式の他に、マンネスマン・ブラグミル方式、マンネスマン・アッセルミル方式、マンネスマン・ディシャーミル方式およびマンネスマン・ビルガーミル方式、さらには穿孔圧延にプレスピアシングミルを用いるプレスピアシング・マンドレルミル方式、プレスピアシング・ブラグミル方式などを挙げることができる。

【0070】しかし、通常は、寸法精度と生産性が最も優れている、マンネスマン・マンドレルミル方式が多く採用されている。本発明のスケール層付きマルテンサイト系ステンレス継目無鋼管（以下、単に継目無鋼管という）は、このマンネスマン・マンドレルミル方式により製造するのがよい。

【0071】この製造方法の場合、前述した化学組成のマテンサイト系ステンレス鋼からなり、連続鑄造法などによって製造された素材のピレットを、 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱した後、マンネスマン・ピアサーにより穿孔圧延して中空素管とし、さらにマンドレルミルにより延伸圧延して温度が $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の仕上げ圧延用素管とする。

【0072】その後、上記の仕上げ圧延用素管を、必要により再加熱炉に装入して $850 \sim 1000^\circ\text{C}$ に再加熱した後、ストレッチリデューサーまたはサイザーにより所定のサイズの継目無鋼管に仕上げる。

【0073】さらに、上記のようにして所定のサイズに仕上げた継目無鋼管を、焼入れ炉に装入して再加熱焼入れする。次いで、その表面に形成された2層からなるスケール層のうち、少なくとも外層スケールを除去した

後、焼戻し炉に装入し、 $600^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の温度範囲に $20 \sim 100$ 分間加熱保持する条件で焼戻す。これらの処理によって、要求される機械的性質を備え、外面に外層スケール厚さが $15\mu\text{m}$ 以下で、全厚が $50\mu\text{m}$ 以下の2層からなるスケール層を有し、内面に外層スケール厚さが $15\mu\text{m}$ 以下で、全厚が $30\mu\text{m}$ 以下の2層からなるスケール層を有する本発明のスケール層付き継目無鋼管が得られる。

【0074】また、所定のサイズに仕上げた継目無鋼管を、仕上げ圧延後、焼入れ炉に装入することなく直接焼戻し炉に装入し、 $600^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の温度範囲に $20 \sim 100$ 分間加熱保持する条件で焼戻すようにしてもよい。この場合には、要求される機械的性質を備え、内外面ともに外層スケール厚さが $15\mu\text{m}$ 以下で、全厚が $30\mu\text{m}$ 以下の2層からなるスケール層を有する本発明のスケール層付きの継目無鋼管が得られる。

【0075】ここで、焼戻し温度を $600 \sim 750^\circ\text{C}$ 、保持時間を $20 \sim 100$ 分としたのは次の理由による。すなわち、焼戻し温度が 750°C 超および保持時間が 100 分超になると、上記のうちの前者の方法の場合には、外面のスケール層の全厚が $50\mu\text{m}$ 超、外層スケールの厚さが $15\mu\text{m}$ 超、内面のスケール層の全厚が $30\mu\text{m}$ 超、外層スケールの厚さが $15\mu\text{m}$ 超になる。また、後者の方法の場合には、内外面のスケール層の全厚が $30\mu\text{m}$ 超、外層スケールの厚さが $15\mu\text{m}$ 超になる。その結果、外層スケールが極めてポーラスで、しかも多くの微細な割れを含むようになり、簡単に剥離するようになる。また、温度が 600°C 未満および保持時間が 20 分未満では、要求される機械的性質が安定して得られない。

【0076】なお、上記前者の方法における焼入れ炉での再加熱温度、および後者の方法におけるストレッチリデューサーでの仕上げ温度は、いずれも 900°C 以上とするのが好ましい。これは、本発明で規定する前述の化学組成を有するマテンサイト系ステンレス鋼は、焼入れ性が良好なため、 900°C 未満の温度からでも焼きが入り、その場合には強度が低いので、高グレード品のような強度を確保するには 900°C 以上から焼入れする必要があるからである。

【0077】また、上記前者と後者の方法における焼戻し処理は、水蒸気濃度が 12 体積％未満である雰囲気中で行うのが好ましい。これは、水蒸気濃度が 12 体積％以上の雰囲気中では、外層スケールがいわゆるポーラスになり、より剥離しやすくなるからである。

【0078】ところで、上記のような処理をする場合、前者の方法では、外面に全厚が $50\mu\text{m}$ 以下、外層スケールの厚さが $15\mu\text{m}$ 以下、内面に全厚が $30\mu\text{m}$ 以下、外層スケールの厚さが $15\mu\text{m}$ 以下、後者の方法では、内外面ともに全厚が $30\mu\text{m}$ 以下、外層スケールの厚さが $15\mu\text{m}$ 以下の2層からなるスケール層が形成さ

れるのは、次の理由による。

【0079】すなわち、素材のピレットの加熱時および仕上げ用素管の再加熱時に形成されるスケール層、なかでも外表面のスケール層は、通常、ピアサー、マンドレルミルおよびストレッチデューサーの入側に設けられた高圧水デスケラーにより除去される。また、デスケール後に生成するスケール層は、材料の塑性変形に伴って圧延中にそのほとんどが剥離脱落する。このため、仕上げ圧延直後の継目無鋼管の表面には、スケールがほとんどないか、存在していても極めて薄い。

【0080】したがって、前者の方法においては、仕上げ圧延後の焼入れ炉による900℃以上の再加熱時に2層のスケール層が形成される。しかし、その全厚は外面で70μm程度、内面で50μm程度で、しかも外層スケールと内層スケールの厚さがほぼ同じであり、そのうちの少なくとも外層スケールを除去してから焼戻し炉に装入する。その結果、残りの内層スケールが成長して厚くなるとともに、その表層部分の酸化が進行して外層スケールが新たに生成する。

【0081】また、後者の方法においては、仕上げ圧延後の継目無鋼管をそのまま焼戻し炉に装入するので、スケールが全くないか、仮にあって極めて薄いスケール層が形成された表面に、新たにスケール層が生成する。

【0082】しかし、本発明で規定する前述の化学組成を有するマテンサイト系ステンレス鋼の表面に生成する2層のスケール層のうち、密着性に劣る外層スケールは、主として800~1000℃の温度域で生成して成長し、これよりも低い温度域、特に750℃以下の温度域ではほとんど生成しない。このため、前者の方法の場合、内面についてはその全厚が30μm超で、かつ外層スケールの厚さが15μm超、外面についてはその全厚が50μm超で、かつ外層スケールの厚さが15μm超になることがない。また、後者の方法の場合、内外表面ともにその全厚が30μm超で、かつ外層スケールの厚さが15μm超になることがない。

【0083】なお、上記前者の方法における再加熱焼入れ処理後に施すデスケール処理は、管外面については高圧水デスケラー、内面については酸洗またはショットブラストで行うのが好ましい。その他の方法、例えばブラシデスケラーなどで行ってもよい。その際のデスケール条件は、処理対象のスケール厚さに応じて適宜調整すればよく、そのスケール厚さは主として焼戻し炉の加熱条件から知ることができる。また、製品品質の観点からは、外層スケールに加えて内層スケールも同時に除去するのが望ましいが、そのためには従来と同じ工数と費用がかかり、製品の製造コスト低減および環境改善が図れないので、外層スケールのみを除去するのが好ましい。

【0084】これに対し、上記後者の方法は、焼入れのための再加熱および仕上げ圧延後にデスケール処理を行

う必要がないので大幅な製造コスト低減および酸洗液やショット粒の多量使用による環境悪化防止を図れることができる。さらに、地球温暖化防止の観点から極めて強い要求のあるCO₂ガスの排出量の低減が可能である。

【0085】ここで、上記の継目無鋼管が、前述したユージーン・セジュール法に代表される熱間押出製管法によって製造されたものである場合には、押出製管後に潤滑剤を除去する関係から管の温度が常温になる。また、熱間押抜製管法によって製造されたものである場合には、押抜製管後に偏肉矯正のための内面と外面の少なくとも一方に切削加工を施す関係から管の温度が常温になる。このため、その熱処理を含めた製造方法は前者の方法が採られる。また、鋼管が前述したERW（電縫溶接）製管法、TIG溶接製管法、レーザ溶接製管法、UO-SAW（UOプレス成形→サブマージ・アーク溶接）製管法などによって製造された溶接鋼管の場合には、溶接製管後の溶接部を除く管の温度が常温である。このため、その熱処理を含めた製造方法は、上記の熱間押出製管法によって製造された継目無鋼管の場合と同様に、前者の方法が採られる。

【0086】上記のようにして製造されたスケール層付きの継目無鋼管および溶接鋼管の2層からなるスケール層の最表面には、Fe₂O₃層が必ず存在している。そして、このFe₂O₃層が厚い場合には、前述したように、硫化水素を含む炭酸ガス環境下でSSCが発生する。このため、本発明では、硫化水素を含む炭酸ガス環境下での耐硫化物応力割れ性（耐SSC性）を確保したい場合には、そのFe₂O₃層の厚さを5μm以下、好ましくは0（ゼロ）にする必要がある。このFe₂O₃層の厚さを0（ゼロ）を含む5μm以下にする方法については、特に規定するものではないが、例えば、次のような方法によればよい。

【0087】最終的な熱処理工程（焼戻し工程）を経た鋼管の表面に軽度なショットブラストや高圧水吹き付けによるデスケール処理、さらにはブラシ式デスケラーによるデスケール処理を施して外層スケールの最表面に存在するFe₂O₃層のみを除去する。また、このような物理的にFe₂O₃層の一部または全部を除去する方法に代えて、焼入れ炉と焼戻し炉のいずれか一方または両方の炉内雰囲気酸素分圧が低い状態（酸素分圧10⁻²atm以下程度）にしたり、可及的に低温（750℃以下）にすることにより、Fe₂O₃が最表面に生成し難くなる条件にて加熱する方法などを採用してもよい。

【0088】以上の製造方法は、鋼材が鋼管（継目無鋼管および溶接鋼管）以外の鍛造品や棒鋼および鋼板などであっても同じであることはいうまでもない。

【0089】

【実施例】《実施例1》表1に示す化学組成を有する9種類のマルテンサイト系ステンレス鋼製で、外径192mmの素材のピレットを準備した。

【0090】

* * 【表1】

表 1

例 No.	化 学 組 成 (重量%)								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti
a	0.03	0.44	1.5	0.011	0.001	2.0	10.3	0.01	-
b	0.02	0.25	0.9	0.014	0.001	6.0	13.0	1.0	-
c	0.02	0.25	0.9	0.014	0.001	0.1	13.0	3.0	0.1
d	0.02	0.25	0.9	0.013	0.001	6.0	13.0	0.1	0.1
e	0.21	0.46	0.6	0.013	0.001	0.08	13.0	-	-
f	0.01	0.35	0.3	0.014	0.001	5.7	12.5	2.0	-
g	0.02	0.25	0.9	0.014	0.001	6.0	* 8.0	3.0	0.1
h	*0.6	0.25	0.9	0.014	0.001	6.0	13.0	3.0	0.1
i	0.02	0.25	*2.1	0.014	0.001	6.0	13.0	3.0	0.1

注1) 残部はFeおよび不可避免的不純物である。

注2) *印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0091】そして、これらのピレットを回転炉床式の加熱炉で1100～1200℃に加熱し、傾斜ロール式のマンネスマン・ピアサーにより外径192mm、肉厚16mm、長さ6650mmの中空素管とし、引き続いてマンドレルミルにより外径151mm、肉厚6.5mm、長さ20mの仕上げ用素管とした。次いで、仕上げ用素管を再加熱炉に装入して1100℃に20分間加熱保持した後、ストレッチレデュサーにより外径63.5mm、肉厚5.5mm、長さ56mの継目無鋼管に仕上げた。この時、仕上げ温度は、900～1000℃であった。

【0092】その後、仕上げ圧延後の継目無鋼管に、下記①～③のうちのいずれかの処理を施してから精整工程に送給し、曲がり矯正後、その内表面のみに防錆油（アマニ油）を塗布し（ただし、一部の鋼管は塗布を省略した）、下記の耐食性試験Iおよび耐食性試験IIに供した。

【0093】〈仕上げ圧延後の処理条件〉

①980℃で65分加熱後水冷の焼入れ→710℃で100分加熱の焼戻し（比較法）。

②980℃で65分加熱後水冷の焼入れ→管内面の外層スケールのみショットブラスト除去→710℃で100分加熱の焼戻し。

③空冷焼入れ→710℃で100分加熱の焼戻し。

【0094】上記①～③の各処理後の鋼管の管内面に形成されているスケール層の全厚と外層スケールの厚さは、処理後の鋼管から採取した試験片の断面を光学顕微鏡により観察する方法で測定した。その際、微細な割れ（マイクロクラック）の存在の有無とスケール層の構造も同時に調べ、スケール層の構造を下記のS1とS3とに区分した。なお、内層スケールと外層スケールの区分は、光学顕微鏡による観察に先立ち、電子線プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer: EPMA）を用いてスケール層の厚さ方向の線分析を行い、Crの2次X線強度を測定する方法で区分した。

【0095】S1：前述の2層からなり、全厚が30μm以下、かつ外層スケールの厚さが15μm以下の微細な割れがほとんどないスケール。

【0096】S3：S1と同じ2層ではあるが、微細な割れが多いスケール。

【0097】また、曲がり矯正後の管内面を目視観察し、その表面性状を調べた。評価は、外層スケールの剥離個所数で評価し、外層スケールの剥離個所が300個/m²以下の場合を良好「○」、それ以外の場合を不芳「×」とし、総合評価の良否「良好：○、不芳：×」判定に加えた。

【0098】〈耐食性試験I・・・出荷後のスケールの剥離脱落到起因する発錆模擬試験〉振幅10mm、サイクル60回/分の振動を1時間付与した後、内面に100倍の水で人工海水を希釈した水溶液を塗布し、温度50℃、湿度98%の環境下に1週間暴露した時点における赤錆の発生の有無を調べ、赤錆が発生していなかった場合を「○」、赤錆が発生していた場合を「×」として評価した。

【0099】〈耐食性試験II・・・油井環境（ただし、炭酸ガス環境）下での耐食性模擬試験〉供試鋼管のうち、防錆油を塗布したものについてはその内表面の防錆油皮膜を除去した後、温度が180℃、雰囲気が30atm-CO₂の25%NaCl水溶液中に300時間浸漬するオートクレーブ試験を行って腐食減量を調べることにし、耐炭酸ガス腐食性を評価した。評価は、腐食減量が1g/m²・hr以下の場合を耐食性良好「○」、1g/m²・hr超の場合を耐食性不芳「×」とした。

【0100】これらの結果を、表2にまとめて示した。なお、表2の処理条件欄およびスケール構造欄には、その処理条件およびスケール構造を、前述と同じ記号（①～③およびS1、S3）を付して示した。

【0101】

【表2】

表 2

区分	試番	鋼種	処理条件	スケール厚(μm)		スケールの構造	曲がり矯正後の表面性状	製管性	防錆油の塗布の有無	耐食性試験		総合評価
				全厚	外層厚					I	II	
本発明例	1	a	②	28	14	S1	○	○	有	○	○	○
	2	b		25	12		○	○		○	○	○
	3	c		26	13		○	○		○	○	○
	4	d		25	12		○	○	無	○	○	○
	5	e		25	12		○	○		○	○	○
	6	f		20	10		○	○		○	○	○
	7	a	③	28	14	S1	○	○	有	○	○	○
	8	b		30	15		○	○		○	○	○
	9	c		25	12		○	○		○	○	○
	10	d		30	15		○	○	無	○	○	○
	11	e		22	11		○	○		○	○	○
	12	f		24	12		○	○		○	○	○
比較例	13	a	①	45	22	S3	×	○	有	×	○	×
	14	b		40	20		×	○		×	○	×
	15	c		40	20		×	○		×	○	×
	16	d		40	20		×	○	無	×	○	×
	17	e		50	30		×	○		×	○	×
	18	f		50	28		×	○		×	○	×
	19	g	②	45	22	S3	×	×	有	×	×	×
	20	h		45	23		×	×		×	○	×
	21	i		50	25		×	○		×	○	×
	22	g		28	14		○	○	無	○	×	×
	23	h		25	12		○	×		○	○	×
	24	i		25	12		×	○		×	○	×
	25	g	③	28	14	S1	○	○	有	○	×	×
	26	h		25	12		○	×		○	○	×
	27	i		30	15		×	○		×	○	×

【0102】表2に示す結果から明らかなように、仕上げ圧延後の処理が①で、焼入れ炉による再加熱後のデスケール処理を省略した比較例の鋼管（試番13～21）は、鋼の化学組成の如何にかかわらず、いずれも管内面のスケール層の全厚が40μm以上、かつ外層スケールの厚さが20μm以上と厚く、そのスケール構造も微細な割れの多いS3であった。その結果、曲がり矯正後の管内面の表面性状が不芳であり、耐食性試験Iでは、試験で外層スケールが剥離したために、防錆油塗布の有無にかかわらず、赤錆が発生した。

【0103】また、鋼No. gを用いた比較例の鋼管（試番19、22、25）は、Cr含有量が8%と少ないために、スケール層の全厚とスケール構造の如何にかかわらず、耐食性試験IIの試験結果、すなわち耐炭酸ガス腐食性が悪かった。

【0104】さらに、鋼No. hを用いた比較例の鋼管（試番20、23、26）は、C含有量が本発明で規定する範囲の上限を超えて0.6%と高すぎるために、仕上げ圧延後の処理の如何にかかわらず、焼入れ時に焼き

割れが発生し、製管性が悪かった。

【0105】また、鋼No. iを用い、仕上げ圧延後に本発明方法の処理②または③を施して製造した比較例の鋼管（試番24、27）は、管内面のスケール層の全厚が30μm以下、かつ外層スケールの厚さが15μm以下と薄いものの、Mn含有量が本発明で規定する範囲の上限を超えて2.1%と高すぎるために、スケール中にFeO・Mn₂O₃系のスピネル型酸化物が多量に生成してスケール構造が微細な割れの多いS3であった。その結果、曲がり矯正後の管内面の表面性状が不芳であり、耐食性試験Iでは、試験で内層スケールが剥離したために、防錆油塗布の有無にかかわらず、赤錆が発生した。

【0106】これに対し、本発明で規定する範囲内の化学組成を有する鋼No. a～fを用い、仕上げ圧延後に本発明方法の処理②または③を施して製造した本発明例の鋼管（試番1～12）は、管内面のスケール層の全厚がいずれも30μm以下、かつ外層スケールの厚さが15μm以下で、しかもスケール構造も微細な割れがほとんどないS1であった。その結果、曲がり矯正後の管内面

の表面性状が良好であり、耐食性試験Ⅰでは、試験で外層スケールが剥離しなかったために、防錆油塗布の有無にかかわらず、赤錆は発生しなかった。また、生成したスケール層が付着したままの管内面の耐食性試験Ⅱの結果、すなわち耐炭酸ガス腐食性は良好であった。さらに、焼入れ時にも焼き割れは発生せず、製管性も良好であった。

【0107】《実施例2》実施例1で用いたのと同じ9種類の鋼からなる外径192mmの素材のピレットを準備し、実施例1と同じ工程を経て外径63.5mm、肉厚5.5mm、長さ56mの継目無鋼管に仕上げた。この時、仕上げ温度は、800~1000℃であった。

【0108】その後、仕上げ圧延後の継目無鋼管に、実施例1と同じ上記①~③のうちのいずれかの処理を施した。ただし、②のデスケールは、管外面のスケール層を対象とし、その外層スケールのみをゲージ圧力が110kgf/cm²の高圧水を吹き付けて除去した。

【0109】次いで、熱処理後の鋼管を精整工程に送給し、曲がり矯正後、その外表面のみに防錆油（アミノ油）を塗布し（ただし、一部の鋼管は塗布を省略した）、実施例1と同じ条件の耐食性試験Ⅰと耐食性試験Ⅱに供した。ただし、耐食性試験Ⅱには、供試鋼管のうち、防錆油を塗布したものについては、実施例1と同様に、防錆油の皮膜を除去してから試験に供した。

【0110】また、処理後の鋼管から試験片を採取し、

管外面に形成されたスケール層の全厚と外層スケールの厚さ、およびそのスケール構造と微細な割れの存在の有無を実施例1と同様の方法により調べた。なお、本実施例では、そのスケール構造を下記のS1、S2およびS3とに区分した。

S1：前述の2層からなり、全厚が30μm以下、かつ外層スケールの厚さが15μm以下の微細な割れがほとんどないスケール。

【0111】S2：S1と同じ2層からなり、全厚が50μm以下、かつ外層スケールの厚さが15μm以下の微細な割れがほとんどないスケール。

S3：S1またはS2と同じ2層ではあるが、微細な割れが多いスケール。

【0112】さらに、曲がり矯正後の管外面を目視観察してその表面性状を調べ、実施例1と同じ基準に従って評価し、総合評価の良否「良：○、否：×」判定に加えた。

【0113】また、耐食性試験Ⅰと耐食性試験Ⅱの結果についても、実施例1と同じ基準に従って評価した。

【0114】これらの結果を、表3にまとめて示した。なお、表3の処理条件欄およびスケール構造欄には、その処理条件およびスケール構造を、前述と同じ記号（①~③およびS1~S3）を付して示した。

【0115】

【表3】

表 3

区分	試番	鋼No.	処理条件	スケール厚(μm)		スケールの構造	曲がり矯正後の表面性状	製管性	防錆油の塗布の有無	耐食性試験		総合評価
				全厚	外層厚					I	II	
本発明例	28 a	②		45	15	S2	○	○	有	○	○	○
	29 b			45	16		○	○		○	○	○
	30 c			40	10		○	○		○	○	○
	31 d			45	15		○	○	無	○	○	○
	32 e			30	13		○	○		○	○	○
	33 f			20	10		○	○		○	○	○
	34 a	③		28	14	S1	○	○	有	○	○	○
	35 b			30	16		○	○		○	○	○
	36 c			25	12		○	○		○	○	○
	37 d			30	16		○	○	無	○	○	○
	38 e			25	11		○	○		○	○	○
	39 f			20	10		○	○		○	○	○
比較例	40 a	①		75	32	S3	×	○	有	×	○	×
	41 b			70	35		×	○		×	○	×
	42 c			80	40		×	○		×	○	×
	43 d			70	35		×	○		×	○	×
	44 e			80	40		×	○	無	×	○	×
	45 f			60	30		×	○		×	○	×
	46 g			75	37		×	○		×	×	×
	47 h			75	38		×	×		×	○	×
	48 i			75	37		×	○		×	○	×
	49 g	②		50	15	S2	○	○	有	○	×	×
	50 h			45	12		○	×		○	○	×
	51 i			50	15	S3	×	○	有	×	○	×
	52 g			28	14		○	○		○	×	×
	53 h	③		25	13	S1	○	×	無	○	○	×
	54 i			30	15		×	○		×	○	×

【0116】表3に示す結果から明らかなように、仕上げ圧延後の処理が①で、焼入れ炉による再加熱後のデスケール処理を省略した比較例の鋼管（試番28～33）は、鋼の化学組成の如何にかかわらず、管外面のスケール層の全厚が70μm以上、外層スケールの厚さが30μm以上と極めて厚く、そのスケール構造も微細な割れの多いS3であった。その結果、曲がり矯正後の管内面の表面性状が不芳であり、耐食性試験Iでは、試験で外層スケールが剥離したために、防錆油塗布の有無にかかわらず、赤錆が発生した。

【0117】また、鋼No. gを用いた比較例の鋼管（試番46、49、52）は、Cr含有量が8%と少ないために、耐食性試験IIの結果、生成したスケール層が付着したままの管内面は耐炭酸ガス腐食性が悪かった。

【0118】さらに、鋼No. hを用いた比較例の鋼管（試番47、50、53）は、C含有量が本発明で規定する範囲の上限を超えて0.6%と高すぎるために、仕上げ圧延後の処理の如何にかかわらず、焼入れ時に焼き割れが発生し、製管性が悪かった。

【0119】また、鋼No. iを用い、仕上げ圧延後に本発明方法の処理②または③を施して製造した比較例の鋼管（試番51、54）は、管外面のスケール層の全厚は50μm以下と薄いものの、Mn含有量が本発明で規定する範囲の上限を超えて2.1と高すぎるために、スケール中にFeO・Mn₂O₃系のスピネル型酸化物が多量に生成してスケール構造が微細な割れの多いS3であった。その結果、曲がり矯正後の管内面の表面性状が不芳であり、耐食性試験Iでは、試験で内層スケールが剥離したために、防錆油塗布の有無にかかわらず、赤錆が発生した。

【0120】これに対し、本発明で規定する範囲内の化学組成を有する鋼No. a～fを用い、仕上げ圧延後に本発明方法の処理②または③を施して製造した本発明例の鋼管（試番28～39）は、いずれも管外面のスケール層の全厚が30μm以下、かつ外層スケールの厚さが15μ以下、または全厚50μm以下、かつ外層スケールの厚さが15μ以下であり、しかもスケール構造も微細な割れがほとんどないS1またはS2であった。その

結果、曲がり矯正後の管内面の表面性状が良好であり、耐食性試験Ⅰでは、試験で外層スケールが剥離しなかったために、防錆油塗布の有無にかかわらず、赤錆は発生しなかった。また、生成したスケール層が付着したままの管外面の耐食性試験Ⅱの結果、すなわち耐炭酸ガス腐食性は良好であった。さらに、焼入れ時に焼き割れは発生せず、製管性も良好であった。

【0121】《実施例3》前述の表1に示す鋼のうちのNo. a、eおよびfの3種類のマルテンサイト系ステンレス鋼からなるインゴットを1250℃に加熱後、熱間鍛造して厚さ40mmのブロックを作製した。次いで、このブロックを1250℃に再加熱して熱間圧延し、厚さ12mmの板材とした。

【0122】そして、得られた板材のうち、鋼No. aとeの板材については、980℃に60分間加熱保持した後空冷する焼入れ処理を施し、次いで700℃に30分間加熱保持後空冷する焼戻し処理を施して、スケール層付きの鋼板を得た。

【0123】また、鋼No. fの板材については、950℃に60分間加熱保持した後水冷する焼入れ処理を施し、次いで640℃に30分間加熱保持後空冷する焼戻し処理を施して、スケール層付き鋼板を得た。

【0124】こうして得られたスケール層付き鋼板の表面をアルミナ製の噴射式ショットブラスト装置を用いて処理時間を変化させてデスケールを行い、外層スケールの最表面に存在するFe₂O₃層の厚さを種々変化(0、*

表 4

試験条件	硫化水素(atm)	炭酸ガス(atm)	NaCl(%)	pH	浸漬期間(hr)
A	0.003	30	10	3.5	720
B	0.001		1	4.5	
C	0.01		5	4.0	

【0129】試験における応力負荷は、図2に示す曲げ付与治具2に試験片1をセットし、図2中に示す各部の寸法に基づいて、下式で表される曲げ応力σが各供試鋼の0.2%耐力となるように曲げ量yを付与した。

【0130】なお、試験片には、図1に示すように、実際のスケール層中の鋼表面に達するマイクロクラックを模擬する目的で、中央部に半径rが0.25mmのノッチをつけた。

【0131】

$$\sigma = 12 \times E \times t \cdot y / (3 \times H^2 - 4 \times A^2)$$

ここで、Eはヤング率、yは曲げ量、tは試験片厚さ、Hは外側支点間距離、Aは外側支点と内側支点間の距離である。

【0132】また、試験は、腐食環境中に720時間浸

*3~6.8μm)させたスケール層付き鋼板を作製した。このスケール層付き鋼板から表面をそのままの状態にして切り出した腐食試験用のサンプルを作製した。

【0125】また、焼入れ焼戻し処理を行う際、それぞれの加熱炉内の酸素分圧を10⁻⁴atmに設定することにより、外層スケールの最表面にFe₂O₃層のないスケール層付き鋼板を得て、このスケール層付き鋼板からも上記と同様の腐食試験用のサンプルを作製した。

【0126】得られた各サンプルのスケール層の全厚、外層スケールの厚さおよび外層スケールの最表面に存在するFe₂O₃層の厚さ、およびそのスケール構造と微細な割れの存在の有無は、実施例1と同様の方法で調べた。そして、スケール構造は、実施例2と同じ基準に従って区分した。

【0127】耐食性試験(硫化水素を含む炭酸ガス環境下での耐硫化物応力割れ試験)は、切り出した腐食試験用サンプルを、図1に示す形状寸法の4点曲げ試験片1に加工し、鋼No.に応じて、表4に示す硫化水素濃度が異なる環境中において硫化物応力割れ試験を行った。この時、比較の基準とするために、形状寸法が上記と同じ4点曲げ試験片で、全ての面のスケール層を湿式研磨(#600エメリー紙)により完全に除去した試験片を用いて同様の硫化物応力割れ試験を行った。

【0128】

【表4】

漬した後に試験片を取り出し、その外観観察と試験片断面の光学顕微鏡観察により割れの発生の有無を調査した。

【0133】そして、試験結果の評価は、全面を研磨しスケール層を除去した試験片を基準として次のように評価した。この基準材に硫化物応力割れ(SSC)が起っていない環境であって、対象となるスケール層付き鋼板が割れたものについては耐食性(耐SSC性)が不良「×」、割れなかったものについては良好「○」とした。その結果を、表5に、スケールの全厚、外層スケールの厚さ、最表面に存在するFe₂O₃層の厚さ、スケール構造および試験条件と併せて示した。

【0134】

【表5】

表 5

区分	鋼種	スケールの厚さ(μm)			加工・製造	耐食性 試験条件	SSC	評価
		全厚	外層	最外層				
本発明例	55 e	48	14	0.3	S 2	A	なし	○
	56 a	46	15	2.4		B	なし	○
	57 f	48	13	4.7		C	なし	○
	58 e	42	14	0		A	なし	○
	59	42	15	*6.5			あり	×
	60 a	43	14	*5.9		B	あり	×
比較例	61 f	44	13	*6.8		C	あり	×
	62 e	(研磨)			—	A	なし	—
	63 a					B	なし	—
	64 f					C	なし	—

注) *印は、本発明で好ましいとする範囲を外れることを示す。

【0135】表5から明らかなように、外層スケールの最表面に存在する Fe_2O_3 層の厚さが $5\mu m$ 以下の本発明例の鋼板(試番55~58)は、ノッチ底における局部腐食が過度に進行せず、SSCが発生しておらず、耐SSC性が良好であった。

【0136】これに対し、 Fe_2O_3 層の厚さが $5\mu m$ 超の比較例の鋼板(試番59~61)は、ノッチ底に大きな局部腐食が生じてSSCが発生しており、耐SSC性が悪かった。

【0137】

【発明の効果】本発明のスケール層付きマルテンサイト系ステンレス鋼材は、表面性状に優れ、非破壊検査精度および防錆油を塗布する場合の均一塗布性を低下させることがなく、しかもその表面に形成されているスケール層が工場出荷後に剥離して脱落しにくい。また、製品が鋼管で、この鋼管が例えば油井管として使用された場合にも炭酸ガス環境下で優れた耐食性を発揮する。

【0138】また、そのスケール層の最表面に存在する Fe_2O_3 層の厚さが $5\mu m$ 以下(ゼロを含む)の鋼材 *

*は、硫化水素を含む環境下、具体的は硫化水素を含む炭酸ガス環境下において特に優れた耐SSC性を発揮する。

【0139】さらに、本発明の製造方法によれば、製品の製造コスト低減と作業環境の改善を図ることが可能で、特に仕上げ圧延を $900^{\circ}C$ 以上で終了し、再加熱焼入れを施すことなく焼戻し処理する工程を採る場合は、省エネルギー化が図れるだけでなく、多大な工数と費用のかかるデスケール処理が不要であるので、大幅な製造コスト低減と作業環境の改善が図れる。

【図面の簡単な説明】

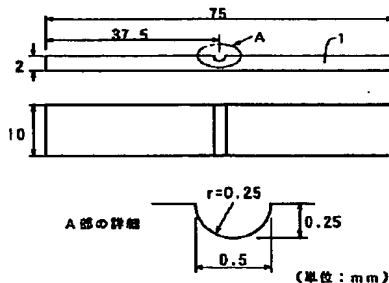
【図1】実施例3の耐食性試験に用いた試験片の形状と寸法を示す図である。

【図2】実施例3の耐食性試験における試験片への曲げ応力付与状態を示す図である。

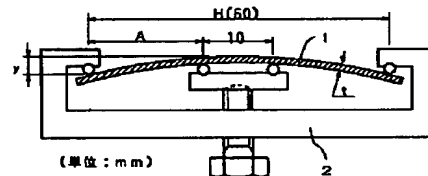
【符号の説明】

- 1：試験片、
2：曲げ付与治具。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成11年6月23日

*【補正内容】

【手続補正1】

【0134】

【補正対象書類名】明細書

【表5】

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

*

表 5

区分	試番	鋼種	スケールの厚さ(μm)			加工・熱処理	耐食性 試験条件	SSC	評価
			全厚	外層	最外層				
本発明例	55	e	48	14	0.3	S2	A	なし	○
	56	a	46	15	2.4		B	なし	○
	57	f	48	13	4.7		C	なし	○
	58	e	42	14	0		A	なし	○
	59		42	15	*6.5			あり	×
	60	a	43	14	*5.9		B	あり	×
	61	f	44	13	*6.8		C	あり	×
	62	e	(研磨)			—	A	なし	—
基準	63	a					B	なし	—
材料	64	f					C	なし	—

注) *印は、本発明で好ましいとする範囲を外れることを示す。

【手続補正2】

※【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0135

【補正対象項目名】0136

【補正方法】変更

【補正方法】変更

【補正内容】

【補正内容】

【0135】表5から明らかなように、外層スケールの最表面に存在する Fe_2O_3 層の厚さが $5\mu m$ 以下の鋼板(試番55～58)は、ノッチ底における局部腐食が過度に進行せず、SSCが発生しておらず、耐SSC性が良好であった。

※

【0136】これに対し、 Fe_2O_3 層の厚さが $5\mu m$ を超える鋼板(試番59～61)は、ノッチ底に大きな局部腐食が生じてSSCが発生しており、耐SSC性が悪かった。したがって、耐SSC性が要求される場合は、 Fe_2O_3 層の厚さは $5\mu m$ 以下とするのがよい。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

// C 2 3 F 15/00

C 2 3 F 15/00